

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 4 月 5 日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/23304 A1

- (51) 国際特許分類: C01G 1/08, C06D 5/00, B60R 21/26  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06664  
(22) 国際出願日: 2000 年 9 月 27 日 (27.09.2000)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願平11/271976 1999 年 9 月 27 日 (27.09.1999) JP  
特願平11/287507 1999 年 10 月 8 日 (08.10.1999) JP  
特願2000/71680 2000 年 3 月 15 日 (15.03.2000) JP  
特願2000/71753 2000 年 3 月 15 日 (15.03.2000) JP  
特願2000/128077 2000 年 4 月 27 日 (27.04.2000) JP  
特願2000/281421 2000 年 9 月 18 日 (18.09.2000) JP  
特願2000/282972 2000 年 9 月 19 日 (19.09.2000) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 周 興喜 (ZHOU, Xingxi) [JP/CN]. 大和 洋 (YAMATO, Yo) [JP/JP]; 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新在家940 Hyogo (JP). 松岡一之 (MATSUOKA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒639-0213

[続葉有]

(54) Title: BASIC METAL NITRATE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND GAS-GENERATING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塩基性金属硝酸塩、その製造法及びガス発生剤組成物



(57) Abstract: A basic metal nitrate, which satisfies one or more of the following requirements (a) to (d): (a) 0.5 to 40  $\mu$ m with respect to the diameter of a particle, (b) a half-width of a peak in X-ray analysis of 0.4 deg or less with respect to a crystallinity, (c) 220 °C with respect to the starting temperature for weight decrease in TG-DTA analysis, and (d) 1000 ppm or less in terms of Na atom with respect to the content of impurities; and a gas-generating agent for use in a gas generator for an air bag, which comprises (a) a tetrazole derivative, a guanidine derivative or a mixture thereof, (b) the basic metal nitrate and (c) a binder and/or a slag-forming agent. The nitrate has a good thermal stability and is suitable as an oxidizing agent for a gas-generating agent. The above-mentioned gas-generating agent is reduced in toxicity, exhibits high burn-up rate and has a low combustion temperature.

WO 01/23304 A1

[続葉有]



奈良県北葛城郡上牧町米山台3-4-16 Nara (JP). 吳 建州 (WU, Jianzhou) [JP/CN]; 〒671-1254 兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3-224 Hyogo (JP). 高堀 健 (TAKA-HORI, Takeshi) [JP/JP]; 〒671-1262 兵庫県姫路市余部区上余部610-1 Hyogo (JP). 山崎 薫 (YAMAZAKI, Kaoru) [JP/JP]; 〒671-1262 兵庫県姫路市余部区上余部500-4-31 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,

RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

ガス発生剤用の酸化剤として適した塩基性金属硝酸塩の提供であり、下記 (a) ~ (d) の要件の1以上を具備する熱安定性の良い塩基性金属硝酸塩である。

(a) 粒子の粒径が0.5~40  $\mu\text{m}$ ; (b) X線解析におけるピークの半値幅が0.4 deg 以下となる結晶化度を有すること; (c) TG-DTA分析による重量減少開始温度が220℃以上であること; (d) 不純物の含有量がNa原子換算で1000 ppm以下である。さらに低毒性で、燃焼速度が大きく、燃焼温度が低い、エアバック用ガス発生器に使用するガス発生剤組成物の提供する。(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩及び(c) バインダ及び/又はスラグ形成剤を含有する。

## 明細書

## 塩基性金属硝酸塩、その製造法及びガス発生剤組成物

## 発明の属する技術分野

本発明は、新規な塩基性金属硝酸塩、その製造方法、ガス発生剤組成物、その成型体及びガス発生剤組成物を用いたエアバッグ用ガス発生器に関する。自動車等のエアバック拘束システムに適する。

## 従来技術

自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤としては、従来からアジ化ナトリウムを用いた組成物が多用されてきた。しかし、アジ化ナトリウムの人体に対する毒性[LD 50 (oral-rat) = 27 mg / kg]や取扱い時の危険性が問題視され、それに替わるより安全ないわゆる非アジド系ガス発生剤組成物として、各種の含窒素有機化合物を含むガス発生剤組成物が開発されている。

例えば、米国特許4,909,549号には、水素を含むテトラゾール、トリアゾール化合物と酸素含有酸化剤との組成物が開示されている。米国特許4,370,181号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩と酸素を含まない酸化剤とからなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許4,369,079号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩とアルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びこれらの混合物からなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許5,542,999号には、GZT, TAGN, NG (ニトログアニジン)、NTO等の燃料、塩基性硝酸銅、有毒ガスを低減する触媒とクーラント剤からなるガス発生剤が開示されている。特開平10-72273号には、ピテトラゾール金属塩、ピテトラゾールアンモニウム塩、アミノテトラゾールと硝酸アンモニウムからなる

ガス発生剤が開示されている。

しかしながら、上記の非アジド系ガス発生剤組成物は、燃焼温度、燃焼速度、相移転、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量、ガス発生効率などに問題がある。例えば、前記の米国特許 4, 369, 079 号のガス発生剤組成物は、燃焼温度が高く、実際に使われると、大量のクーラントが必要となる。米国特許 5, 542, 999 号の組成物は、燃焼速度が小さく、短時間で完全燃焼できない恐れがある。特開平 10-72273 号のガス発生剤は、使用温度範囲において硝酸アンモニウムの相転移による形状変化によって、ガス発生剤成型体が破損し、安定的に燃焼できなくなる。

また特開平 9-328389 号公報には、燃料及び酸化剤からなり、燃料が 60～100 重量%が一般式(I)～(III)で示されるポリアミンの硝酸塩とバランス量の炭素数 2～3 のアルキルジアミンであり、酸化剤が銅化合物であるガス発生性組成物が開示されている。この従来技術は、燃料としてポリアミンの硝酸塩を必須とすることによってのみ、ガス収率が高い等の効果が得られるものである。

更に特開平 11-343192 号公報には、2 種以上の成分からなる燃料混合物と 3 種以上の成分からなる酸化剤混合物からなり、燃料混合物としてグアニジン化合物と複素環式有機酸を必須成分として含み、酸化剤混合物として遷移金属酸化物、塩基性硝酸銅及び塩素酸金属、過塩素酸金属、過塩素酸アンモニウム、硝酸アルカリ金属、硝酸アルカリ土類金属又はそれらの混合物を必須成分として含むガス生成用組成物が開示されている。この従来技術は、2 種以上の燃料と 3 種以上の酸化剤の組合せによってのみ、引火能と燃焼速度が良いという効果が得られるものである。

また米国特許 5, 542, 998 号には、燃料、酸化剤及び触媒からなり、酸化剤が塩基性硝酸銅で、触媒が金属酸化物であるガス発生混合物が開示されてお

り、任意成分として冷却剤が使用できることが記載され、スラグ形成剤は不要であると記載されている。更に米国特許5, 542, 999号には、燃料、酸化剤及び触媒からなり、酸化剤が塩基性硝酸銅で、触媒が担体状の金属又は金属合金であるガス発生混合物が開示されており、任意成分として冷却剤が使用できることが記載され、スラグ形成剤は不要であると記載されている。

これら2件の従来技術はいずれも金属触媒を必須とするものであるため、製造コストも高くなり、触媒を含まないガス発生剤と比べると、同じガス発生効率を確保しようとするれば重量が増加し、重量を低減しようとするればガス発生効率が低下するため、特にガス発生器に対する軽量化の要請が非常に大きな現状では、実用的なものではない。

またフランス特許2, 772, 370号には、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルゴムから選ばれる架橋された還元結合剤、銅化合物と有機窒素化合物の組合せからなる添加剤、過塩素酸アンモニウムと塩素捕獲剤との混合物を含む主酸化剤を必須成分とするガス発生火工組成物が開示されている。この従来技術は、かかる組成にすることによってのみ、着火性等が改良できるものである。

更に、非アジド系ガス発生剤においては、燃料と酸化剤の組合せによっては長期間にわたって物理的及び化学的な相互作用がなされる結果、燃料成分が徐々に分解されてしまい、燃料の熱分解温度が当初の設計温度から低下していくという問題が生じる。このように燃料の熱分解温度が低下した場合、長期間経過する過程でガス発生剤が劣化する場合があるので、燃料の分解が小さく保存安定性の高いガス発生剤が求められている。

#### 本発明の開示

本発明の課題は、燃料成分と組み合わせた場合に保存安定性の高いガス発生剤を得ることができる塩基性金属硝酸塩及びその製造方法を提供することである。

また本発明の他の課題は、作動前には保存安定性及び取り扱い時の安全性が高く、作動時には燃焼温度が低く、燃焼速度が大きく、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量が少なく、燃焼安定性がよいガス発生剤組成物を提供することである。

更に本発明の他の課題は、前記ガス発生剤組成物を用いたエアバッグ用ガス発生器を提供することである。

本発明の課題は、上記従来技術とは異なる組成からなり、燃焼温度が低く、燃焼速度が大きく、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量が少なく、燃焼安定性の優れたガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバッグ用ガス発生器を提供することにある。

本発明は、以下に特定した塩基性金属硝酸塩 (BCN)、以下に特定した製造方法、その製造方法によって得た塩基性金属硝酸塩を提供する。これらの塩基性金属硝酸塩は本発明で例示した他のガス発生剤の成分とともに使用して、ガス発生剤組成物を提供する。

本発明は、塩基性金属硝酸塩を含むガス発生剤組成物を提供する。この組成物は、以下に特定した塩基性金属硝酸塩 (BCN)、以下に特定した製造方法によって得た塩基性金属硝酸塩を好ましく含む。

本発明は、下記 (a) ~ (d) の要件の 1 以上を具備する塩基性金属硝酸塩を提供する。

(a) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;

(b) X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること ;

(c) T G - D T A 分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上であること ;

(d) 不純物の含有量が N a 原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下であること。

この発明の塩基性金属硝酸塩は熱安定性に優れたものである。

また本発明は、硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩を反応させる塩基性金属硝酸塩の製造方法を提供する。

また本発明は、燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が下記要件 (a-1) ~ (a-3) から選ばれる 1 以上を具備しているものであるガス発生剤組成物を提供する。

(a-1) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;

(a-2) 粒子の比表面積が  $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ;

(a-3) 粒子の嵩密度が  $0.4 \text{ g/ml}$  以上 ;

また本発明は、燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が、1 次粒子が凝集してなる 2 次粒子であり、前記 2 次粒子が下記要件 (a-1) ~ (a-3) から選ばれる 1 以上を具備しているものであるガス発生剤組成物を提供する。

(a-1) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;

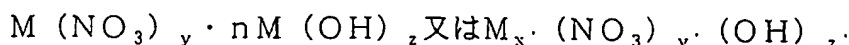
(a-2) 粒子の比表面積が  $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ;

(a-3) 粒子の嵩密度が  $0.4 \text{ g/ml}$  以上 ;

更に本発明は、上記のガス発生剤組成物を用いたエアバッグ用インフレータを提供する。

なお、上記の (a) ~ (d)、(a-1) ~ (a-3) の各要件の測定条件は実施例に示す。

本発明における塩基性金属硝酸塩は、次のような式で示される一連の化合物が挙げられる。また、更に水和水を含む化合物も存在する場合もある。式中、M は金属を、 $x'$  は金属数を、 $y$ 、 $y'$  は  $\text{NO}_3$  イオン数を、 $z'$  は  $\text{OH}$  イオン数を、 $n$  は  $\text{M}(\text{NO}_3)_y$  部分に対する  $\text{M}(\text{OH})_{z'}$  部分の比を示すものである。





前記式に相当するものの例としては、金属Mとして銅、コバルト、亜鉛、マンガ、鉄、モリブデン、ビスマス、セリウムを含む、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が挙げられる。

塩基性金属硝酸塩としては、塩基性硝酸銅 (BCN)、塩基性硝酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガ、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも塩基性硝酸銅が好ましい。

本発明は、1つの解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体並びに (b) 塩基性金属硝酸塩を含有するガス発生剤組成物を提供する。

更に本発明は、他の解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体、(b) 塩基性金属硝酸塩並びに (c) バインダ及び／又はスラグ形成剤を含有するガス発生剤組成物を提供する。

また本発明は、他の解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩及び (d) 燃焼改良剤を含有するガス発生剤組成物を提供する。

更に本発明は、他の解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩、(c) バインダ及び／又はスラグ形成剤並びに (d) 燃焼改良剤を含有するガス発生剤組成物を提供する。

また本発明は、他の解決手段として、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物及び (b) 塩基性金属硝酸塩を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1以上の要件を有しているガス発生剤組成物を提供する。

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO<sub>2</sub>が8 ppm以下及びNH<sub>3</sub>が100 ppm以下であること

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること

更に本発明は、(a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩並びに (c) バインダ及び／又はスラグ形成剤を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1以上の要件を有しているガス発生剤組成物を提供する。

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO<sub>2</sub>が8 ppm以下及びNH<sub>3</sub>が100 ppm以下であること

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること

また本発明は、上記のガス発生剤組成物から得られる単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体を提供する。

更に本発明は、上記のガス発生剤組成物及び成型体を用いたエアバック用イン

フレータを提供する。なお、本発明における「インフレータ」とは、ガスの供給がガス発生剤からだけのパイロタイプのインフレータと、ガスの供給がアルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのインフレータ（但し、ガス発生剤を燃焼させてガスを発生する機能を有する部分が「ガス発生器」となる）を意味する。

本発明の塩基性金属硝酸塩は熱安定性が高いため、長期間（例えば10～10数年）、高温雰囲気中に放置された場合でも、分解等の変質が生じることがないため、特に自動車の安全装置としてのエアバッグインフレータに使用するガス発生剤の酸化剤等として好適である。

また本発明の塩基性金属硝酸塩は、燃料成分、特にニトログアニジン等のグアニジン誘導体と組み合わせた場合、物理的及び化学的相互作用が抑制されるので、燃料成分の分解温度が低下して耐熱性が低下することを防止できる。

更に本発明の製造方法によれば、安価で工業的に入手が容易な原料を用い、特殊な反応設備を特に必要とせず、かつ容易に制御できる反応条件で塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩を工業的に製造することができる。

本発明のガス発生剤組成物は、熱安定性が優れているので、各種インフレータに適用した場合、高い信頼性を長期間維持できる。

本発明のガス発生剤組成物及びその成型体は、低毒性で危険性が小さいので取り扱いが容易であり、燃焼速度が大きく、燃焼温度が低く、更に燃焼時に一酸化炭素や窒素酸化物の生成量が少ない。

#### 発明の実施の形態1

本発明の熱安定性の良い塩基性金属硝酸塩は、下記の（a）～（d）の要件を1以上具備するものであり、1以上でできるだけ多く具備することが好ましく、全ての要件を具備することがより好ましい。また、2以上の要件を具備する場合、

少なくとも要件 (a) を具備することが望ましい。

要件 (a): 粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲であること。  $2 \sim 40 \mu\text{m}$ 、  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  でもよい；

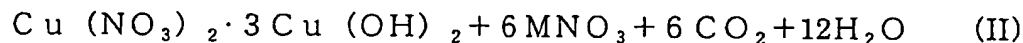
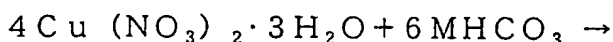
要件 (b): X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35 \text{ deg}$  以下、好ましくは  $0.26 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること；

要件 (c): TG-DTA分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $215^\circ\text{C}$  以上であること；

要件 (d): 不純物の含有量がNa原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下、好ましくは  $600 \text{ ppm}$  以下であること。

この実施形態の塩基性金属硝酸塩は熱安定性に優れたものである。

次に、上記の塩基性金属硝酸塩の製造法について説明する。本発明の塩基性金属硝酸塩は、例えば、硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩を反応させて製造することができる。前記反応過程は、塩基性硝酸銅を例にとると下記反応式(II)で示される。

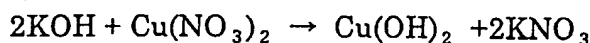


(式中、Mはアルカリ金属である。)

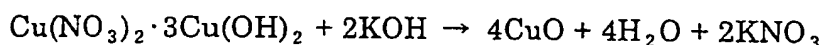
この反応式(II)から明らかとおり、塩基性の弱酸塩として炭酸水素アルカリ金属塩を選定することにより、その炭酸水素アルカリ金属塩が硝酸金属塩と反応し、アルカリ金属イオンが硝酸根と結合して、水によく溶解する硝酸アルカリ金属塩になり、炭酸水素アニオンが水素イオンと反応して、炭酸ガスと水に転化する。

このような反応式(II)で示される本発明の製造方法によれば、生成した硝酸は塩基性の弱酸塩で中和され、中和後の弱酸は不安定なためにガスとして溶液から逃げて行くので、塩基性金属硝酸塩の生成が妨害されない。

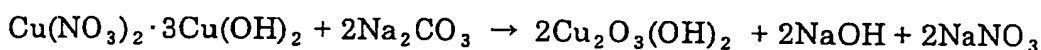
本発明の塩基性金属硝酸塩の製造方法としては、上記した硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩を反応させる方法が望ましいが、水酸化アルカリ金属化合物、アルカリ金属炭酸塩のような強い塩基性物質（例えば、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム）を用いる方法も適用することができる。なお、前記強い塩基性物質を用いた場合は、反応式(III)、(IV)、(V)で示されるように副反応により副生物が生成し、これらの副生物の存在により熱安定性が悪くなるものと考えられる。



(III)

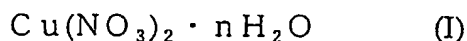


(IV)



(V)

硝酸金属塩としては、硝酸コバルト、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸モリブデン、硝酸ビスマス、硝酸セリウム等を挙げることができ、これらの中でも硝酸銅が好ましい。硝酸銅としては、下記一般式 (I) で示される化合物が好ましく、硝酸銅三水塩と硝酸銅六水塩がより好ましい。このような硝酸銅化合物は市販されており、かつ安価に入手できるものである。



(式中、nは0～6である。)

硝酸銅等の硝酸金属塩は水溶液又は水に可溶な有機溶媒(例えばエタノール)と水との混合溶媒に溶解したものをを用いることができるが、水溶液の形で一般的には用いられる。

溶液中の硝酸銅等の硝酸金属塩濃度は特に規制されるものではなく、1%溶液～飽和溶液までの濃度から任意に選べばよいが、一般的には1モルの硝酸銅等の

硝酸金属塩に対する溶媒の使用量は200～5000ml程度であるのが好ましい。この範囲より濃度が高い場合は、得られた塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の結晶化が悪くなる傾向が見られ、熱安定性が悪くなる。なお、大過剰に溶媒を用いても使用量に見合った効果が得られるわけではなく、副生成物となる硝酸アルカリ金属塩の回収等後処理に手間がかかるため好ましくない。

硝酸銅等の硝酸金属塩を中和する炭酸水素アルカリ金属塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムを挙げることができるが、経済性面から、好ましくは炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムである。このような炭酸水素アルカリ金属塩は、大量生産している工業薬品であり、安価で工業的に入手が容易な工業原料である。

炭酸水素アルカリ金属塩は固体又は溶液の形で使用することができる。溶液の場合の溶媒としては、水又は水に可溶な有機溶媒(例えばエタノール)と水との混合溶媒を用いることが出来る。一般的には水溶液の状態で用いられる。

炭酸水素アルカリ金属塩1モルに対する溶媒の使用量は1～10リットル程度であるのが好ましい。炭酸水素アルカリ金属塩が固体又は前記範囲より濃い濃度の場合は、硝酸銅等の硝酸金属塩溶液中の硝酸濃度を低くする等の工夫をしないと、硝酸銅等の硝酸金属塩溶液に添加した時に局部的にアルカリ濃度が高くなり、副反応の水酸化銅の形成が起き、再現性よく熱安定性のよい塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩を得ることができない場合もある。

硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩の混合比率は、硝酸銅等の硝酸金属塩1モルに対して炭酸水素アルカリ金属塩2モル以下が好ましく、1.0～1.7モルの範囲がより好ましい。この範囲より炭酸水素アルカリ金属塩が少ない場合は、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の品質は向上せず、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の収率が低くなるだけで工業的な製造方法としては意味

がない。また、この範囲より多い場合は、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の中に水酸化銅等の金属水酸化物が混入するために好ましくない。

硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩との混合方法は特に規制されないが、一般的には硝酸銅等の硝酸金属塩の溶液に炭酸水素アルカリ金属塩溶液を添加することが好ましい。その他、事前に一定のpH値に調整した溶液中に、硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩をほぼ同時に添加する方法を用いることもできる。添加する際、局所的なアルカリ濃度の上昇を避ける為攪拌下で添加し、更に添加口を一個所以上にする等の工夫を凝らすことが好ましい。添加速度は、反応のスケール、攪拌の程度、水溶液の濃度、添加口の数、混合温度等により影響を受けるのでこれらを考慮して決める必要があるが、一般的には局所的なアルカリ濃度を抑える意味からゆっくり添加して行くことが好ましい。

硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩の混合温度は特に規制されず、一般的には室温から100℃の範囲で実施するが、加温下で行うことが好ましい。

添加終了後の熟成時間は、混合温度、混合時間等に影響されるので一概に決定できないが、混合温度が高い場合は熟成時間を短かくすることが好ましい。熟成時間が必要以上に長い場合、生成した塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の一部が分解して熱安定性の悪いものになる。また、熟成時間が短い場合、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の結晶化が充分ではなく、熱安定性が悪くなるので、これらの影響を考慮して決定することが望ましい。

上記で説明した反応条件以外に、下記の条件でも反応を行うことができる。硝酸銅等の硝酸金属塩1モルに対する溶媒の使用量は、20～400ml、好ましくは50～200mlとすることができる。炭酸水素アルカリ金属塩1モルに対する溶媒の使用量は0.2～2.5L、好ましくは0.5～1.5Lとすることができる。反応温度は0～35℃、好ましくは5～20℃で行うことができる。

次に、本発明のガス発生剤組成物について説明する。本発明のガス発生剤組成物は、燃料及び塩基性金属硝酸塩、更に必要に応じて添加剤を含有しているものである。

本発明のガス発生剤組成物で用いる塩基性金属硝酸塩の一実施形態は、下記要件(a-1)～(a-3)から選ばれる1以上を具備しているものであり、好ましくはいずれか2つの要件、より好ましくは3つの要件を具備しているものである。

要件(a-1): 粒子の粒径が $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ;

要件(a-2): 粒子の比表面積が $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ;

要件(a-3): 粒子の嵩密度が $0.4 \text{ g/ml}$ 以上、好ましくは $0.4 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ 、より好ましくは $0.7 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ 。

要件(a-1)～(a-3)を満たすことによって、下記の理由等により、塩基性金属硝酸塩と組み合わせた場合に安定性が悪くなる化合物、例えば、グアニジン誘導体(例えばニトログアニジン)と塩基性金属硝酸塩(例えば塩基性硝酸銅)を含むガス発生剤組成物を製造したとき、下記のとおり優れた効果が得られる。なお、以下においては、特に効果の大きいニトログアニジンと塩基性硝酸銅を用いた場合について説明するが、本発明のガス発生剤組成物は前記組合せに限定されるものではない。

ニトログアニジン(NQ)と塩基性硝酸銅(BCN)を混合したときに、NQとBCNの間の物理的及び/又は化学的な相互作用が大きいと、NQとBCNの分解温度が低下して、ガス発生剤組成物の性能に悪影響を与える。即ち、NQの $-\text{NH}_2$ 基とBCNの $-\text{OH}$ 基との間で相互作用(例えば、水素結合、ファンデ



ルワールス力)が生じ、高温になった場合等において、脱水等の化学反応で水等を生成するなどしてガス発生剤組成物の性能に悪影響を与える。しかし、要件(a-1)~(a-3)を満たすことによって、下記の作用効果が得られるので、ガス発生剤組成物の性能に悪影響を与えることが防止される。

〔要件(a-1)による作用効果〕

BCNの粒径が小さ過ぎると、NQの表面により多くのBCNが付着するなどして、それらの間の相互作用がより大きくなり、分解温度が低下するなどの影響がある。そこで、粒径を要件(a-1)の範囲にすることによって、相互作用を小さくして、分解温度の低下等が生じることを防止できる。

〔要件(a-2)による作用効果〕

BCNの比表面積が大きいと、比表面積の小さいBCNを用いた場合に比べて、同重量のBCNを用いてもBCNの総表面積が大きくなる結果、NQとBCNとの相互作用が大きくなる。そこで、比表面積を要件(a-2)の範囲にすることによって、相互作用を小さくして、分解温度の低下等が生じることを防止できる。

〔要件(a-3)による作用効果〕

BCNの嵩密度が小さいと単位重量当たりの体積が大きく、比表面積が大きくなるので、要件(a-2)を満たさなくなる。また、特に凝集体の場合、ガス発生剤組成物の製造工程においてBCNが破壊されると、その時に発生する新鮮な破砕面とNQの相互作用が大きいことから、固く凝集されていること、即ち嵩密度が高いものが相互作用を小さくできることになり、その結果、分解温度の低下等が生じることを防止できる。

本発明のガス発生剤組成物で用いる塩基性金属硝酸塩の他の実施形態は、上記した要件(a-1)~(a-3)に加えて更に下記要件(b)~(d)から選ばれる1以上を具備しているものであり、好ましくはいずれか2つの要件、より好

ましくは3つの要件を具備しているものである。

要件 (b) : X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35 \text{ deg}$  以下、好ましくは  $0.26 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること ;

要件 (c) : TG-DTA分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $215^\circ\text{C}$  以上であること ;

要件 (d) : 不純物の含有量がNa原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下、好ましくは  $600 \text{ ppm}$  以下であること。

要件 (b) 及び (c) を具備することで、塩基性硝酸銅自体の安定性を向上させることができ、また要件 (d) を具備することで、ニトログアニジンと塩基性硝酸銅を組み合わせた場合の安定性を高くすることができ、また要件 (b) ~ (d) を具備することで、上記したニトログアニジンと塩基性硝酸銅との相互作用の抑制効果を更に高めることができる。

本発明のガス発生剤組成物で用いる塩基性金属硝酸塩の他の実施形態は、塩基性金属硝酸塩が、1次粒子が凝集してなる2次粒子であり、前記2次粒子が下記要件 (a-1) ~ (a-3) から選ばれる1以上を具備しているものであり、好ましくはいずれか2つの要件、より好ましくは3つの要件を具備しているものである。

要件 (a-1) : 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  ;

要件 (a-2) : 粒子の比表面積が  $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは  $0.5 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  ;

要件 (a-3) : 粒子の嵩密度が  $0.4 \text{ g/ml}$  以上、好ましくは  $0.4 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ 、より好ましくは  $0.7 \sim 1.0 \text{ g/ml}$  ;

要件 (a-1) ~ (a-3) を具備することにより、上記した効果を得ること

ができる。

本発明のガス発生剤組成物で用いる塩基性金属硝酸塩が凝集体である場合の他の実施形態は、上記した要件 (a-1) ~ (a-3) に加えて更に下記要件 (b) ~ (d) から選ばれる1以上を具備しているものであり、好ましくはいずれか2つの要件、より好ましくは3つの要件を具備しているものである。

要件 (b): X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35^\circ$  以下、好ましくは  $0.26^\circ$  以下となる結晶化度を有すること;

要件 (c): TGA-DTA分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $215^\circ\text{C}$  以上であること;

要件 (d): 不純物の含有量がNa原子換算で  $1000\text{ ppm}$  以下、好ましくは  $600\text{ ppm}$  以下であること。

要件 (b) ~ (d) を具備することにより、上記した効果を得ることができる。

このような1次粒子が凝集した2次粒子からなる塩基性金属硝酸塩は、針状乃至板状及び/又は球状乃至それに類似した形状の1次粒子が多数凝集して形成されたものが望ましい。「針状乃至板状」とは、針状の粒子のみ、板状の粒子のみ、針状の粒子から針状の粒子よりも段階的に幅が大きくなった板状の粒子が混在していることを意味し、「球状若しくはそれに類似した形状」とは、真球状の粒子のみ、それに類似した形状、例えば、真球の表面に凹凸を有するものや楕円球状の粒子のみ、真球状の粒子から楕円球状等の類似形状の粒子までが混在していることを意味する。

2次粒子からなる塩基性金属硝酸塩としては、例えば、針状乃至板状の1次粒子が多数積層して凝集したものであり、最下層が放射状に配置され、順次放射状に一方向に積層されたもの、例えば「菊の花状」をなすように針状乃至板状の1次粒子が積層したものが挙げられる。

このような1次粒子が凝集した2次粒子からなる塩基性金属硝酸塩は、例えば上記した塩基性金属硝酸塩の製造法において、硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩の濃度、反応温度、熟成時間を変更することなどにより得られる。

硝酸銅等の硝酸金属塩（無水物換算）1モルに対する溶媒の使用量は、20～400mlが好ましく、50～200mlがより好ましく、炭酸水素アルカリ金属塩1モルに対する溶媒の使用量は、0.2～2.5リットルが好ましく、0.5～1.5リットルがより好ましい。

反応温度は、10～35℃程度が好ましく、室温付近の温度がより好ましい。熟成時間は、加温した場合よりも長く設定することが好ましい。

本発明のガス発生剤組成物に含まれる燃料としては、グアニジン誘導体、アゾール誘導体、トリアジン誘導体、遷移金属錯体から選ばれるものが挙げられる。

グアニジン誘導体としては、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン（NQ）、ジシアンジアミド（DCDA）及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でもニトログアニジン、ジシアンジアミドが好ましい。

アゾール誘導体としては、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビ-1H-テトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、5-アミノテトラゾールの銅塩、ビテトラゾール、ビテトラゾールカリウム塩（BHTK）、ビテトラゾールナトリウム塩、ビテトラゾールマグネシウム塩、ビテトラゾールカルシウム塩、ビテトラゾールジアンモニウム塩（BHTNH<sub>3</sub>）、ビテトラゾール銅塩及びビテトラゾールメラミン塩から選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中でも、窒素原子含有量が81.4重量%、LD50（oral-rat）が2000mg/kgであり、燃焼効率が良いため、ビテトラゾールジアンモニウム塩が好ましい。ここでいうビテトラゾール化合物には、2

つのテトラゾール環の5-5'結合体と1-5'結合体が含まれ、価格と入手の容易さから5-5'体が好ましい。

トリアジン誘導体としては、メラミン、トリメチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン、アンメリン、アンメランド、シアヌール酸、メラム、メレム、メラミンの硝酸塩、メラミンの過塩素酸塩、トリヒドラジノトリアジン、メラミンのニトロ化合物等から選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中でも、LD50 (oral-rat) が3161mg/kgで、燃安定性が高く、取り扱い時にも安全で価格が低いメラミン、トリヒドラジノトリアジン (THT) が好ましい。

上記した燃料の中でも、上記の塩基性金属硝酸塩と組み合わせた場合において物理的及び化学的相互作用を小さくできるため、ニトログアニジンが特に好ましい。

ガス発生剤組成物中における燃料の含有量は、酸化剤の種類及び酸素バランスにより異なるが、好ましくは10~60重量%、より好ましくは20~50重量%である。

また、ガス発生剤組成物中における塩基性金属硝酸塩の含有量は、好ましくは40~90重量%、より好ましくは50~80重量%である。

ガス発生剤組成物には、更にバインダ、スラグ形成剤等の添加剤を配合することができる。バインダとしては、カルボキシメチルセルロース (CMC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMCNa)、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート (CAB)、メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース (EHEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、カルボキシメチルエチルセルロース (CMEC)、微結晶性セルロース、ポリアクリルア

ミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプン、シリコーン、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリカ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる１種以上が挙げられ、これらの中でも上記の燃料及び塩基性金属硝酸塩との組合せを考慮するとグアガムが好ましい。

金属水酸化物としては、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる１種以上が挙げられ、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅、塩基性炭酸コバルト、塩基性炭酸鉄、塩基性炭酸ビスマス、塩基性炭酸マグネシウムから選ばれる１種以上が挙げられ、モリブデン酸塩としては、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる１種以上が挙げられる。

ガス発生剤組成物中におけるバインダ等の添加剤の含有量は、好ましくは０．１～１５重量％、より好ましくは０．５～１２重量％である。

本発明のガス発生剤組成物は、ガス発生剤組成物（ガス発生剤４０ｇを含む）を密閉した状態、具体的には内容積１１８．８ｍｌのステンレス製容器に入れ、密閉した状態で１１０℃で４００時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が２．０％以下、好ましくは１．０％以下、より好ましくは０．５％以下であるものが望ましい。

本発明のガス発生剤組成物は所望の形状に成型することができ、単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体にすることができる。これらの成型体は、ガ

ス発生剤組成物に水又は有機溶媒を添加混合し、押出成型する方法（単孔円柱状、多孔円柱状の成型体）又は打錠機等を用いて圧縮成型する方法（ペレット状の成型体）により製造することができる。

本発明のガス発生剤組成物は、例えば、各種乗り物の運転席のエアバッグ用インフレーター、助手席のエアバッグ用インフレーター、サイドエアバッグ用インフレーター、インフレーターブルカーテン用インフレーター、ニーボルスター用インフレーター、インフレーターブルシートベルト用インフレーター、チューブラーシステム用インフレーター、プリテンショナー用ガス発生器に適用できる。

また本発明のガス発生剤組成物を使用するインフレーターは、ガスの供給が、ガス発生剤からだけのパイロタイプと、アルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのいずれでもよい。

更に本発明のガス発生剤組成物は、雷管やスクイブのエネルギーをガス発生剤に伝えるためのエンハンサ剤（又はブースター）等と呼ばれる着火剤として用いることもできる。

## 発明の実施の形態 2

本発明のガス発生剤組成物は、（a）及び（b）成分を必須成分とする組成物又は（a）、（b）及び（c）成分を必須成分とする組成物にすることができる。

本発明で用いる（a）成分のテトラゾール誘導体は、一分子中の窒素原子の含有量が高く、毒性も低く、更に（b）成分と組み合わせた場合には燃焼速度が大きくなるので好ましい。

テトラゾール誘導体としては、テトラゾール化合物（但し、ピテトラゾール化合物を除く）やピテトラゾール化合物が挙げられる。テトラゾール化合物（但し、ピテトラゾール化合物を除く）としては、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビ-1H-テトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、5-ア

ミノテトラゾールの亜鉛塩、5-アミノテトラゾールの銅塩が挙げられ、ピテトラゾール化合物としては、ピテトラゾール、ピテトラゾールカリウム塩 (BHTK)、ピテトラゾールナトリウム塩、ピテトラゾールマグネシウム塩、ピテトラゾールカルシウム塩、ピテトラゾールジアンモニウム塩 (BHTNH<sub>3</sub>)、ピテトラゾール銅塩及びピテトラゾールメラミン塩から選ばれる1種以上が挙げられる。

これらの中でも、窒素原子含有量が81.4重量%、LD50 (oral-rat) が2000mg/kgであり、燃焼効率が良いため、ピテトラゾールジアンモニウム塩が好ましい。ここでいうピテトラゾール化合物には、2つのテトラゾール環の5-5'結合体と1-5'結合体が含まれ、価格と入手の容易さから5-5'体が好ましい。

本発明で用いる(a)成分の内、グアニジン誘導体は、他の成分との組合せ及び所定の要件①～③を満たす上で、2つの群に分けることができる。

第1の群は、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体である。

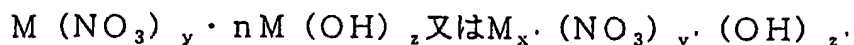
第2の群は、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン(NQ)、ジシアンジアミド(DCDA)、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体である。

本発明のガス発生剤組成物が、(a)及び(b)成分を必須成分として含む組成物又は(a)、(b)及び(c)成分を必須成分として含む組成物における(a)成分のグアニジン誘導体は、上記した第1の群のグアニジン誘導体である。

本発明で用いる(b)成分の塩基性金属硝酸塩は、一般に次のような式で示される一連の化合物である。また、更に水和水を含む化合物も存在する場合がある。



式中、Mは金属を、 $x'$  は金属数を、 $y$ 、 $y'$  は $\text{NO}_3$ イオン数を、 $z'$  はOHイオン数を、 $n$ は $\text{M}(\text{NO}_3)_y$ 部分に対する $\text{M}(\text{OH})_{z'}$ 部分の比を示すものである。



前記式に相当するものの例としては、金属Mとして銅、コバルト、亜鉛、マンガ、鉄、モリブデン、ビスマス、セリウムを含む、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が挙げられる。

(b) 成分の塩基性金属硝酸塩としては、塩基性硝酸銅(BCN)、塩基性硝酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガ、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも塩基性硝酸銅が好ましい。

塩基性硝酸銅は、酸化剤としての硝酸アンモニウムに比べると、使用温度範囲において相転移がなく、融点が高いので、熱安定性が優れている。更に、塩基性硝酸銅は、ガス発生剤の燃焼温度を低くするように作用するので、窒素酸化物の生成量も少なくできる。

(b) 成分は、上記した塩基性金属硝酸塩とその他の1種以上の酸化剤との混合物にすることができ、混合物にした場合にはその他の酸化剤としてアルカリ金属硝酸塩を含有させることができる。

アルカリ金属硝酸塩はガス発生剤組成物の燃焼速度を高める成分であり、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、硝酸リチウム等が挙げられるが、これらの中でも硝酸カリウムが好ましい。

(b) 成分が混合物であるとき、混合物中の塩基性金属硝酸塩の含有量は、好

ましくは55～99.9重量%、より好ましくは75～99.5重量%、更に好ましくは90～99.2重量%である。

本発明のガス発生剤組成物が(a)及び(b)成分を含有するものである場合、(a)成分の含有量は5～60重量%が好ましく、15～55重量%がより好ましい。(b)成分の含有量は40～95重量%が好ましく、45～85重量%がより好ましい。

組成物が(a)、(b)成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩及び(b)塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩5～60重量%、好ましくは15～55重量%、より好ましくは15～45重量%又は15～35重量%及び(b)塩基性硝酸銅40～95重量%、好ましくは45～85重量%、より好ましくは55～85重量%又は65～85重量%である。

組成物が(a)、(b)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン及び(b)塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は(a)ニトログアニジン30～70重量%、好ましくは40～60重量%及び(b)塩基性硝酸銅30～70重量%、好ましくは40～60重量%である。

組成物が(a)、(b)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ジシアンジアミド及び(b)塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ジシアンジアミド15～30重量%及び(b)塩基性硝酸銅70～85重量%が好ましい。

本発明で用いる(c)成分のバインダ及び/又はスラグ形成剤は非架橋性のものであり、カルボキシメチルセルロース(CMC)、カルボキシメチルセルロース

ナトリウム塩 (CMCNa)、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート (CAB)、メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース (EHEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、カルボキシメチルエチルセルロース (CMEC)、微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガムやデンプンを含む多糖類、シリコーン (シリコーン樹脂は除く)、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリカ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる1種以上が挙げられる。

(c) 成分のグアガムやデンプンを含む多糖類は、粘着性があり、湿式成型法及び乾式成型法に適用できるものであれば特に限定されるものではなく、グアガム以外のアラビヤガム、トラガントガム等の各種ガム類、キチン、キトサン、ヒアルロン酸等が挙げられる。

(c) 成分の金属酸化物としては、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル及び酸化ビスマスから選ばれる1種以上が挙げられ、金属水酸化物としては、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる1種以上が挙げられ、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅、塩基性炭酸コバルト、塩基性炭酸鉄、塩基性炭酸ビスマス、塩基性炭酸マグネシウムから選ば

れる1種以上が挙げられ、モリブデン酸塩としては、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる1種以上が挙げられる。これらの(c)成分の化合物は、スラグ形成剤及び／又はバインダーとしての働きをすることができる。

ガス発生剤組成物の着火性を高める場合には、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及びカリウム塩が好ましく、これらの中でもナトリウム塩がより好ましい。

本発明のガス発生剤組成物が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合、(a)成分の含有量は5～60重量%が好ましく、15～55重量%がより好ましい。(b)成分の含有量は40～95重量%が好ましく、45～85重量%がより好ましい。(c)成分の含有量は0.1～25重量%が好ましく、0.1～15重量%がより好ましく、0.1～10重量%が更に好ましい。

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩15～40重量%、(b)塩基性硝酸銅45～80重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%が好ましい。

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩15～35重量%、(b)塩基性硝酸銅30～70重量%、(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%

及び(c-2) 1~45重量%が好ましい。

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、

(a)ニトログアニジン15~55重量%、(b)塩基性硝酸銅45~70重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1~15重量%が好ましい。

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジン15~50重量%、(b)塩基性硝酸銅30~65重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1~15重量%と(c-2)1~40重量%が好ましい。

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)グアガムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジンが好ましくは20~60重量%、より好ましくは30~50重量%、(b)塩基性硝酸銅が好ましくは35~75重量%、より好ましくは40~65重量%及び(c)グアガムが好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは1~8重量%である。

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)グアガムと(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジンが好ましくは20~60重量%、よ

り好ましくは30～50重量%、(b)塩基性硝酸銅が好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%、及び(c-1)グアガムが好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは2～8重量%と(c-2)が好ましくは0.1～10、より好ましくは0.3～7重量%である。

このように(a)ニトログアニジン及び(b)塩基性硝酸銅を含む組成又は(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)グアガムを含む組成にした場合、下記の(I)～(III)の点で優れた効果を有する。

(I)ニトログアニジンの熱分解温度(約220℃)と塩基性硝酸銅の熱分解温度(約200℃)が近似しているため、ニトログアニジンと塩基性硝酸銅の反応(燃焼)がより完全燃焼に近くなり、有毒ガス(CO、NO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等)の発生が少なくなる。また、塩基性硝酸銅を用いたことでガス発生剤の燃焼温度が低下するので、燃焼時において、いわゆるサーマルNO<sub>x</sub>(thermal NO<sub>x</sub>)の発生量が減少する。

(II)燃焼時には塩基性硝酸銅に起因して熔融状態の銅のミスト発生するが、銅の融点(1083℃)は高いので、1000℃程度にまで冷却すれば容易に固形ミストとして除去できるので、他のミスト(例えば、K<sub>2</sub>Oの融点は400℃であるので、400℃未満までの冷却が必要となる)に比べて除去が容易であり、インフレータの外部にミストが出にくい。

(III)グアガムを使用した場合、CMC-Naを使用した場合に比べて耐熱性が高い。CMC-Naを使用した場合、塩基性硝酸銅から生じたOHイオンとCMC-NaのNaが反応してNaOHが生成し、このNaOHがニトログアニジンを分解して耐熱性を低下させることがあるが、グアガムの場合にはこのような問題は生じない。

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態と

しては、(a) ジシアンジアミド、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、

(a) ジシアンジアミド15～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～20重量%が好ましい。

(a)、(b)、(c) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) ジシアンジアミド、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1) 以外の上記の(c) 成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) ジシアンジアミド15～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅55～75重量%及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0～10重量%又は0.1～10重量%と(c-2) 1～20重量%が好ましい。

(a)、(b)、(c) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) 硝酸グアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、

(a) 硝酸グアニジン15～60重量%、(b) 塩基性硝酸銅40～70重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%が好ましい。

(a)、(b)、(c) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) 硝酸グアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1) 以外の上記の(c) 成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) 硝酸グアニジン15～55重量%、(b) 塩基性硝酸銅25～60重量%及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%と(c-2) 1～40重量%が

好ましい。

本発明のガス発生剤組成物において、(b)成分を塩基性硝酸銅と硝酸カリウムとの混合物にした場合、上記した(I)～(III)の効果に加えて、更に燃焼速度が向上するという効果が得られる。

本発明のガス発生剤組成物は、(a)、(b)及び(d)燃焼調節剤(燃焼改良剤)を必須成分とする組成物又は(a)、(b)、(c)及び(d)燃焼調節剤(燃焼改良剤)を必須成分とする組成物にすることができる。(d)成分を必須成分として含有する場合の(a)成分のグアニジン誘導体は、上記した第2の群のグアニジン誘導体である。

(d)成分の燃焼改良剤は、例えば、ガス発生剤組成物全体としての燃焼速度、燃焼の持続性、着火性等の燃焼性を向上させるように作用する成分である。燃焼改良剤としては、窒化ケイ素、シリカ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の亜硝酸塩、硝酸塩、塩素酸塩又は過塩素酸塩( $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KClO}_4$ 等)、酸化水酸化鉄(III) [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ]、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト及び酸化マンガンから選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中で酸化水酸化鉄(III) [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ] を使用した場合、炭素数が多いバイндаを配合したときにバイндаの燃焼促進効果が優れており、ガス発生剤組成物全体の燃焼促進に寄与できる。

(d)成分の含有量は、(a)及び(b)成分又は(a)、(b)及び(c)成分の合計量100重量部に対して1～10重量部が好ましく、1～5重量部がより好ましい。

(a)、(b)、(c)、(d)成分を含有するものである場合の好ましい実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅、(c)グアガムと(d)燃焼改良剤を含有するものが挙げられ、(d)燃焼改良剤としてはシリカが好まし



い。この場合の含有量は、(a) ニトログアニジン 20～60 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 35～75 重量%、(c) グアガム 0.1～10 重量%、(d) 燃焼改良剤 0.1～15 重量%が好ましい。

また本発明のガス発生剤組成物は、(a) 及び (b) 成分を含有しており、下記要件①～③から選ばれる 1 つの要件、好ましくは 2 つの要件、より好ましくは 3 つの要件を有しているものにすることができる。この場合における (a) 成分のグアニジン誘導体は、上記した第 2 の群のグアニジン誘導体である。

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で 90℃で 1000 時間又は 110℃で 400 時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が 2.0%以下、好ましくは 1.0%以下、より好ましくは 0.5%以下である。

この要件①は、ガス発生剤組成物を内容積 118.8 ml のステンレス製容器に入れ、密閉した状態で 90℃で 1000 時間又は 110℃で 400 時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率である。

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 L タンクでの測定値としてで、CO が 400 ppm 以下、NO が 40 ppm 以下、NO<sub>2</sub> が 8 ppm 以下及び NH<sub>3</sub> が 100 ppm 以下であること。

この要件②は、ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 L タンクでの測定値としてで、CO が 400 ppm 以下、NO が 40 ppm 以下、NO<sub>2</sub> が 8 ppm 以下及び NH<sub>3</sub> が 100 ppm 以下であることである。或いは NIOSH によって示された IDLH の値である、CO が 1200 ppm 以下、NO が 100 ppm 以下、NO<sub>2</sub> が 20 ppm 以下、NH<sub>3</sub> が 300 ppm 以下という値の 30% 前後、好ましくは 30% 以下、より好ましくは 20% 以下、更に好ましくは 10% (CO = 120 ppm、NO = 10 ppm、NO<sub>2</sub> = 2 ppm、NH<sub>3</sub> = 30 ppm) 以下であることである。

なお、これらの各ガス濃度は、例えば、標準的なシングルタイプの運転席用パイロインフレータを用いて、20℃で出力130～230 kPaの条件で、2800 Lタンク試験を行った場合の値である。このガス発生剤組成物は、測定条件とは関係なく、他のタイプのガス発生器にも使用できる。

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPa、好ましくは8820～17640 kPaであることである。

更に本発明のガス発生剤組成物は、(a)、(b)及び(c)成分を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1つの要件、好ましくは2つの要件、より好ましくは3つの要件を有しているものにすることができる。要件①～③の詳細は、上記と同様である。この場合における(a)成分のグアニジン誘導体は、上記した第2の群のグアニジン誘導体である。

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること。

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO<sub>2</sub>が8 ppm以下及びNH<sub>3</sub>が100 ppm以下であること。

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること。

本発明のガス発生剤組成物を(a)、(b)及び(d)成分を必須成分とする組成物又は(a)、(b)、(c)及び(d)成分を必須成分とする組成物にした場合でも、(d)成分は上記した要件①～③の発現を阻害する成分ではないので、(d)成分を含まない組成物と同様に要件①～③を具備するものである。

本発明のガス発生剤組成物は所望の形状に成型することができ、単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体にする事ができる。これらの成型体は、ガ

ス発生剤組成物に水又は有機溶媒を添加混合し、押出成型する方法（単孔円柱状、多孔円柱状の成型体）又は打錠機等を用いて圧縮成型する方法（ペレット状の成型体）により製造することができる。

本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、例えば、各種乗り物の運転席のエアバック用インフレーター、助手席のエアバック用インフレーター、サイドエアバック用インフレーター、インフレーターブルカーテン用インフレーター、ニーボルスター用インフレーター、インフレーターブルシートベルト用インフレーター、チューブラーシステム用インフレーター、プリテンショナー用ガス発生器に適用できる。

また本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体を使用するガス発生器は、ガスの供給が、ガス発生剤からだけのパイロタイプと、アルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのいずれでもよい。

更に本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、雷管やスクイブのエネルギーをガス発生剤に伝えるためのエンハンサ剤（又はブースター）等と呼ばれる着火剤として用いることもできる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は実施例 5 で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（× 1 0, 0 0 0）である。

図 2 は実施例 5 で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（× 1 0, 0 0 0）である。

図 3 は実施例 5 で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（× 5 0 0）である。

図 4 は実施例 5 で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（× 2 0 0 0）である。

図5は実施例7で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真(×500)である。

図6は実施例7で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真(×2000)である。

図7は実施例7で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真(×5000)である。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

##### (1) 粒径及び粒子形態(凝集体であるかどうか)の確認

試料粉末を専用試料台に固定し、走査型電子顕微鏡により、500倍、2,000倍、10,000倍の観察視野像中における試料粉末粒径を計測し、同時に粒子形態を判定した。粒子が2次粒子(凝集体)の場合の1次粒子の粒径は、2次粒子を破壊して1次粒子にした後、同様にして測定した。なお、粒子が針状粒子の場合は長さを粒径とし、板状粒子の場合は最大対角長さを粒径とし、更に真球に類似した粒子は長径を粒径とした。

##### (2) 比表面積

窒素ガスを使用し、BET法により測定した。

##### (3) 嵩密度

試料粉末を10mlのメスシリンダーに入れたものを水平台上に置き、30回水平台に軽く叩いた後に求めた。

##### (4) 結晶化度(半値幅)の測定

粉末X線回折法(リートベルト法)により得られたメインピークから半値巾を求めた。

(5) T G - D T A (熱重量-示差熱分析) 測定

昇温速度 20 / 分で行った。

(6) 不純物の含有量 (N a 原子換算量)

原子吸光分析法により求めた。

(7) 熱安定性

塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩 5 g を水中に入れ、80℃で10分間加熱処理した場合の外観の変化により観察した。熱安定性の悪いものはこの加熱処理により黒く変色する。

(8) 耐熱性試験 (重量減少率)

ガス発生剤組成物 (ガス発生剤 40 g を含む) をアルミニウム製容器に入れ、総重量を測定し、(総重量-アルミニウム製容器重量) を試験前のサンプル重量とした。サンプルの入ったアルミニウム製容器を、S U S 製厚肉容器 (内容積 118.8 ml) に入れて蓋をした後、110℃の恒温槽に入れた。この時、ゴムパッキンとクランプを使用して容器が密閉状態になるようにした。所定時間経過後に S U S 製厚肉容器を恒温槽から取り出し、容器が室温にもどってから蓋を開け、中からアルミニウム製容器を取り出した。アルミニウム製容器ごとの総重量を測定し、(総重量-アルミニウム製容器重量) を試験後のサンプル重量とした。そして、試験前後の重量変化を比較して重量減少率を求めることにより耐熱性を評価した。重量減少率は、 $\left[ \frac{(\text{試験前のガス発生剤重量} - \text{試験後のガス発生剤重量})}{\text{試験前のガス発生剤重量}} \right] \times 100$  から求めた。

比較例 1

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩 241.6 g (1.00 モル) を秤取り、次いで蒸留水 500 ml を仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を 60℃で加熱した。水酸化カリウム 84.15 g (1.50 モル) を蒸留水 500 ml で溶解し

た水溶液を、攪拌下 1 時間かけて滴下した。水酸化カリウム水溶液の添加終了後、混合物を 60℃で 30 分攪拌した。室温で生成したゲル状沈殿物を濾過し、蒸留水で洗浄した。得られた塩基性硝酸銅は淡青色の固形物であったが、固形物の一部に灰色のものが見られ、濾過性が悪かった。洗浄生成物の一部を 110℃で空气中で乾燥したところ、全体に黒色を帯乾燥工程で分解が見られ熱安定性が非常に悪かった。残りの洗浄生成物を 110℃、1333.22 Pa (10 mmHg) の減圧下で乾燥して塩基性硝酸銅を得た。各測定結果を表 1 に示す。

#### 実施例 1

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩 36.3 g を秤取り、次いで蒸留水 100 ml を仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を 60℃に加熱した。炭酸水素ナトリウム 18.9 g を水 240 ml に溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液を、1 時間かけて添加した。添加終了後、混合物を 60℃で 60 分間攪拌下で熟成をした。室温で生成した沈殿物を濾過し、蒸留水で洗浄した。濾過性が非常に良好な淡青色の固形物を得た。洗浄生成物の一部を 110℃で空气中で乾燥したところ、淡青色を維持しており熱安定性が非常に良好なものであった。残りの洗浄生成物を 110℃、1333.22 Pa の減圧下で乾燥して、収量は 17.4 g (収率 96.5%) で塩基性硝酸銅を得た。各測定結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩 36.3 g を秤取り、次いで蒸留水 100 ml を仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を 80℃に加熱した。炭酸水素ナトリウム 18.9 g を水 240 ml に溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液を、1 時間かけて添加した。添加終了後、直ちに沈殿物を濾過し、蒸留水で洗浄して、濾過性が非常に良好な淡青色の固形物を得た。洗浄生成物の一部を 110℃で空气中で乾燥したところ、淡青色を維持しており熱安定性が良好なものであった。残

りの洗浄生成物を110℃、1333.22Paの減圧したで乾燥して、塩基性硝酸銅を得た。各測定結果を表1に示す。

### 実施例3

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩214.6g(1.00モル)を秤取り、次いで蒸留水500mlを仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を40℃に加熱した。炭酸水素ナトリウム126g(1.50モル)を蒸留水1000mlに溶解した水溶液を、1時間かけて添加した。炭酸水素ナトリウムの添加終了後、混合物を80℃に昇温し、30分間攪拌下で熟成した。沈殿物を濾過、洗浄、乾燥して淡青色の塩基性炭酸銅を得た。各測定結果を表1に示す。

### 実施例4

炭酸水素ナトリウム量を21.4g以外は、実施例1と同様な方法で淡青色の塩基性炭酸銅を得た。各測定結果を表1に示す。

### 比較例2

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩241.6g(1.00モル)を秤取り、次いで蒸留水1000mlを仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を95℃で加熱した。次いで無水酢酸ナトリウム123.0g(1.50モル)を少しずつ加えた。酢酸ナトリウムの添加終了後、混合物を更に30分攪拌した。室温で生成した沈殿物を濾過、洗浄、乾燥して淡青色固形物が84.7g(収率約70.5%)を得たが、収率は実施例1と比較して悪かった。各測定結果を表1に示す。

### 実施例5

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩36.3gを秤取り、次いで蒸留水20mlを仕込み、室温(20℃)で攪拌しながら溶解させて溶液を得た。炭酸水素ナトリウム18.9gを水240mlに溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液を、室温で1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、室温下で攪拌しながら2時間熟成した。

得られた沈殿物を濾過し、蒸留水で濾液が中性なるまで洗浄し、110℃、133.22Paの減圧下で一定重量となるまで乾燥して、「菊の花状」に凝集した形態の塩基性硝酸銅16.0gを得た。各測定結果を表2に示す。なお、実施例5で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真を図1(×10,000)、図2(×10,000)、図3(×500)、図4(×2000)に示す。

#### 実施例6

24.2gの硝酸銅3水和物を水105mlに溶解し、攪拌下、重炭酸ナトリウム12.6gを水240mlに溶解した液を60℃にて1時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌を継続しながら60℃にて1時間熟成させ、沈殿物を生成させた。得られた沈殿物を純水にて濾液が中性になるまで洗浄し、110℃で一定重量を示すまで熱風乾燥した。得られた塩基性硝酸銅の各測定結果を表2に示す。

#### 実施例7

硝酸によりpH3.8に調整した水200g中に、硝酸銅90.5gを水50gに溶解した溶液を温度を5℃に維持しながら5時間30分かけて連続的に添加した。この間、pHが5.4～5.6の間に保持されるように、炭酸水素ナトリウム47.5gを水600gに溶解した溶液を添加した。添加終了後、濾過、洗浄、乾燥して塩基性硝酸銅39.7gを得た。得られた塩基性硝酸銅の各測定結果を表2に示し、走査型電子顕微鏡写真(×500、×2000、×5000)を図5、図6、図7に示す。

#### 実施例8

ニトログアニジン／実施例5の塩基性硝酸銅／グアガム＝44.2／52.8／3.0(重量%)を混合し、ガス発生剤組成物を得た。この組成物の重量減少率を測定したところ、94時間経過時点で0.12%、234時間経過時点で0.25%、405時間経過時点で0.36%であった。



以下、実施例により本発明の組成物を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお表中、NQはニトログアニジン、BHTN H<sub>3</sub>はピテトラゾールアンモニウム塩、BHTKはピテトラゾールカリウム塩、DCDAはジシアンジアミド、5-ATは5-アミノテトラゾール、Zn(5-AT)は5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、BCNは塩基性硝酸銅[Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]、CMCNaはカルボキシメチルセルロースナトリウムを示す。なお、以下における測定方法の詳細は下記のとおりである。

#### (9) 耐熱性試験 (重量減少率)

ガス発生剤組成物 (ガス発生剤 40 g を含む) をアルミニウム製容器に入れ、総重量を測定した。(総重量-アルミニウム製容器重量)を試験前のサンプル重量とした。サンプルの入ったアルミニウム製容器を、SUS製厚肉容器 (内容積 118.8 ml) に入れ、ふたをした。この時、ゴムパッキンとクランプを使用して容器が密閉状態になるようにした。これを 90℃ 及び 110℃ の恒温槽に入れた。1000 時間及び 400 時間経過後に容器を恒温槽から取り出し、容器が室温にもどってから容器を開け、中からアルミニウム製容器を取り出した。アルミニウム製容器ごとの総重量を測定し、(総重量-アルミニウム製容器重量)を試験後のサンプル重量とした。そして、試験前後の重量変化を比較して重量減少率を求めることにより耐熱性を評価した。重量減少率は、[(試験前のガス発生剤重量-試験後のガス発生剤重量)/試験前のガス発生剤重量] × 100 から求めた。

#### (10) ガス濃度の測定

上記の耐熱性試験終了後の密閉容器を約 2 リットルの空気が入ったポリ塩化ビニル製の袋にいれた後に袋を密閉した。袋内でクランプを外し、密閉容器を開けて、容器中にあったガスを袋中に放出させた。袋中のガスを拡散させ、均一にした後に、検知管を袋に突き刺し、すみやかにガス濃度の測定を行った。

### (11) 内圧の測定

上記の耐熱性試験後のガス発生剤組成物の入った容器内の内圧を測定した。

#### 実施例 9～17、比較例 3～4

表 3 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の理論計算に基づく燃焼温度、発生ガス効率（単位「 $\text{mol}/100\text{g}$ 」は組成物 100 g 当たりの発生ガスのモル数を表す）、CO 及び NO 発生量を表 3 に示す。

実施例 9～17 のいずれの燃焼温度も比較例 3～4 と比べて十分低く、1900 K 以下であり、更に NO 発生量の低減に効果のあることを示している。また、CO 及び NO 発生量については、CO 発生量  $2 \times 10^{-3} \text{mol}/100\text{g}$  以下及び NO 発生量  $2 \times 10^{-4} \text{mol}/100\text{g}$  以下が同時に達成されなければ実用上許容されないが、これらの実施例はこの条件を満足していることが分かる。

#### 実施例 18～23

表 4 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の J I S K 4 8 1 0 - 1 9 7 9 の火薬類性能試験法に基づく摩擦感度と落槌感度を試験した。結果を表 4 に示す。

#### 実施例 24～28

表 5 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物について、理学（株）製の T A S 型示差熱分析装置による融解温度、発熱開始温度、T G 重量減少開始温度を測定した。測定時の昇温速度は  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、測定雰囲気は窒素ガス、測定時のサンプル量は 1～2 mg であった。結果を表 5 に示す。

また、実施例 26 の組成物について、次の方法により耐熱性試験を行った。耐熱性試験は、組成物をアルミニウム製容器に入れたものを  $110^\circ\text{C}$  の恒温槽内で 400 時間放置して行い、試験前後における組成物の重量変化から重量減少率を求め、耐熱性を評価した。その結果、重量減少率は  $-0.31\%$  とわずかであり、

外観上も変化は見られなかった。

#### 実施例 29～40

表 6 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物をストランドに成型して、4900、6860、8820 kPa の圧力で、窒素雰囲気下で燃焼速度を測定した。6860 kPa の燃焼速度と、4900～8820 kPa の間の圧力指数を表 6 に示す。

以上のように実施例 18～40 に示されたそれぞれの数値は、これらの実施例の組成物がインフレータ用ガス発生剤組成物としての実用上の条件を満足していることを示す。

#### 実施例 41～63

表 7 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、これらの組成物を 2 g のストランドに成型した。このストランドを内容積 1 リットルの密閉ボンブに取り付け、ボンブ内を窒素で置換した後、更に窒素で 6860 kPa まで加圧して、ストランドをニクロム線の通電により着火させ、完全に燃焼させた。通電から約 20 秒後に燃焼ガスをガスサンプリングバッグに採取し、直ちに、検知管で NO<sub>2</sub>、NO、CO、CO<sub>2</sub> の濃度を分析した。

#### 実施例 64～83

表 8 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、実施例 41～63 と同様にして NO<sub>2</sub>、NO、CO、CO<sub>2</sub> の濃度を分析した。

#### 実施例 84～102

表 9 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の理論計算に基づく燃焼温度及び発生ガス効率（単位「mol/100 g」は組成物 100 g 当たりの発生ガスのモル数を表す）を表 9 に示す。

#### 実施例 103

NQ/BCN/グアガム=44.2/52.8/3 (重量%) のガス発生組成物を製造し、下記の方法で耐熱性を試験した。その結果、110℃、214時間の条件における重量減少率は0.27%、110℃、408時間の条件における重量減少率は0.45%であった。

#### 実施例104～111

表10に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、上記の実施例9～103と同様の方法で表10に示した各項目の測定を行った。

表 1

	重量減少開始温度 (°C)	熱安定性
比較例1	215	淡青色→黒色
実施例1	220	淡青色(色変化なし)
実施例2		淡青色(色変化なし)
実施例3	223	淡青色(色変化なし)
実施例4		淡青色(色変化なし)
比較例2	219	淡青色→淡灰色

表 2

	粒子形態	(a)or(a-1) 粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	(a-2) 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(a-3) 嵩密度 ( $\text{g}/\text{ml}$ )	(b) 結晶化度 (半値巾)	(c) 重量減少開始 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	(d) 不純物量 (ppm)
実施例5	凝集体 <sup>*1</sup>	10~20	0.53	0.88	0.21	221	100
実施例6	非凝集体 <sup>*2</sup>	3~15	3.5	0.40	0.34	220	—
実施例7	単結晶	0.5~3	—	0.45	—	—	—

\* 1: 実施例5の粒子は、3~6 $\mu\text{m}$ の1次粒子が凝集した2次粒子である。

\* 2: 実施例6の粒子(非凝集体)は、不定形板状結晶であり、最大対角長さが3~15 $\mu\text{m}$ のものである。

表 3

	ガス発生剤組成物	組成比 (wt%)	燃焼温度 (K)	発生ガス効率 (mol/100g)	CO発生量 (mol/100g)	NO発生量 (mol/100g)
実施例9	BHTNH <sub>3</sub> /BCN	28.75/71.25	1835	2.43	$1.3 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-5}$
実施例10	BHTK/BCN	44.52/55.48	1889	1.54	$1.38 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-4}$
実施例11	BHTNH <sub>3</sub> /BCN/CMCNa	24.9/72.1/3.0	1785	2.36	$1.3 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-5}$
実施例12	BHTNH <sub>3</sub> /BCN/CMCNa	22.33/72.67/5	1764	2.32	$1.27 \times 10^{-3}$	$6.13 \times 10^{-5}$
実施例13	BHTNH <sub>3</sub> /BCN/CMCNa	19.77/73.23/7	1743	2.28	$1.2 \times 10^{-3}$	$4.84 \times 10^{-5}$
実施例14	BHTNH <sub>3</sub> /BCN/CMCNa/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.38/69.72/2.94/1.96	1732	2.38	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-5}$
実施例15	BHTNH <sub>3</sub> /BCN/酢酸セルロース	22.79/74.21/3	1770	2.28	$1.2 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-5}$
実施例16	Zn(5-AT) <sub>2</sub> /BCN	40/60	1878	2.04	—	—
実施例17	Zn(5-AT) <sub>2</sub> /BCN/CMCNa	35/62/3	1819	2.03	—	—
比較例3	BHTK/KNO <sub>3</sub>	51.44/48.56	2393	1.26	$5.1 \times 10^{-4}$	$4.08 \times 10^{-3}$
比較例4	BHTNH <sub>3</sub> /KNO <sub>3</sub> /CMCNa	30.97/66.03/3.0	2099	2.15	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$

表 4

	ガス発生剤組成物	組成比 (wt%)	摩擦感度 (kgf)	落槌感度 (cm)
実施例18	BHTNH <sub>3</sub> /BCN	28.75/71.25	>36.0	>100
実施例19	BHTK/BCN	44.52/55.48	>36.0	70~80
実施例20	BHTNH <sub>3</sub> /BCN/CMCNa	25.89/71.11/3	>36.0	>80
実施例21	NQ/BCN/CMCNa	32/60/8	>36.0	>50
実施例22	NQ/BCN/クアガム	44.2/52.8/3	>36.0	60~70
実施例23	NQ/BCN/クアガム/KNO <sub>3</sub>	45.0/47.0/3/5	>36.0	>100



表 5

	ガス発生剤組成物	組成比(wt%)	融解温度 (°C)	発熱分解 開始温度 (°C)	TG重量減少 開始温度 (°C)
実施例24	BHTNH <sub>3</sub> /BCN	28.75/71.25	208	230	216
実施例25	BHTK/BCN	44.52/55.48	198	362	201
実施例26	NQ/BCN/CMCNa	32/60/8	—	216.6	209.5
実施例27	NQ/BCN/CMCNa	43.9/53.1/3	—	221.5	204.8
実施例28	Zn(5-AT) <sub>2</sub> /BCN	40/60	—	221.3	221.3

表 6

	ガス発生剤組成物	組成比 (wt%)	燃焼速度 (mm/sec)	圧力指数
実施例29	BHTNH <sub>3</sub> /BCN	28.75/71.25	14.48	0.16
実施例30	BHTK/BCN	44.52/55.48	27.92	0.20
実施例31	BHTNH <sub>3</sub> /BCN/CMCNa	25.89/71.11/3	14.99	0.15
実施例32	NQ/BCN/CMCNa	28/64/8	7.9	0.33
実施例33	NQ/BCN/CMCNa	30/62/8	8.9	0.29
実施例34	NQ/BCN/CMCNa	32/60/8	9.7	0.44
実施例35	NQ/BCN/クアカム	44.2/52.8/3	10.8	0.58
実施例36	NQ/BCN/クアカム/KNO <sub>3</sub>	44.3/52.2/3/0.5	11.0	0.53
実施例37	NQ/BCN/クアカム/KNO <sub>3</sub>	44.4/51.6/3/1	12.0	0.64
実施例38	NQ/BCN/クアカム/KNO <sub>3</sub>	44.6/50.4/3/2	11.8	0.71
実施例39	NQ/BCN/クアカム/KNO <sub>3</sub>	44.7/49.3/3/3	15.7	0.48
実施例40	NQ/BCN/クアカム/KNO <sub>4</sub>	45.0/47.0/3/5	17.8	0.41

表 7

	組 成	組成比 (wt%)	NO <sub>2</sub> (ppm)	NO (ppm)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)
実施例41	NQ/BCN/CMCNa	49.3/49.7/1	0	8	360	2200
実施例42	NQ/BCN/CMCNa	47.1/50.9/2	0	12	320	2500
実施例43	NQ/BCN/CMCNa	41.9/55.1/3	0	65	60	3000
実施例44	NQ/BCN/CMCNa	42.9/54.1/3	0	55	110	2800
実施例45	NQ/BCN/CMCNa	43.9/53.1/3	0	17	250	2500
実施例46	NQ/BCN/CMCNa	44.9/52.1/3	0	12	340	3000
実施例47	NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub>	42.5/49.5/3/5	0	1	300	2600
実施例48	NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub>	40/47/3/10	0	0	240	2300
実施例49	NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub>	37.5/44.5/3/15	0	1	380	2100
実施例50	NQ/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub>	35/42/3/20	0	3	160	2000
実施例51	NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) <sub>2</sub>	42.5/49.5/3/5	0	3	240	2600
実施例52	NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) <sub>2</sub>	40/47/3/10	0	0	180	2200
実施例53	NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) <sub>2</sub>	37.5/44.5/3/15	0	1	200	2200
実施例54	NQ/BCN/CMCNa/Co(OH) <sub>2</sub>	35/42/3/20	0	1	180	2000
実施例55	NQ/BCN/CMCNa/酸性白土	42.5/49.5/3/5	0	0	290	2100
実施例56	NQ/BCN/CMCNa/マイカ	42.5/49.5/3/5	0	0	290	2100

表 7 続き

実施例57	NQ/BCN/CMCNa/CaCO <sub>3</sub>	42.5/49.5/3/5	0	5	270	2200
実施例58	NQ/BCN/CMCNa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.5/49.5/3/5	0	2	310	2900
実施例59	NQ/BCN/CMCNa/SiO <sub>2</sub>	42.5/49.5/3/5	0	1	310	2100
実施例60	NQ/BCN/γ77カラム	44.2/52.8/3	0	8	410	2500
実施例61	NQ/BCN/γ77カラム/KNO <sub>3</sub>	44.4/51.6/3/1	0	5	320	2000
実施例62	NQ/BCN/γ77カラム/KNO <sub>3</sub>	44.7/49.3/3/3	0	1	350	1900
実施例63	NQ/BCN/γ77カラム/KNO <sub>3</sub>	45.0/47.0/3/5	0	3	320	2000

表 8

	組 成	組成比 (wt%)	NO <sub>2</sub> (ppm)	NO (ppm)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)
実施例64	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa	24.89/72.11/3	0	32	220	2200
実施例65	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa	25.89/71.11/3	0	12	330	2000
実施例66	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa	26.89/70.11/3	0	10	400	1950
実施例67	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.61/68.39/3/5	0	22	240	2050
実施例68	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.78/53.22/3/20	0	5	180	1100
実施例69	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/CuO	24.00/53.00/3/20	0	19	280	1500
実施例70	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24.78/67.22/3/5	0	10	200	1900
実施例71	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24.75/62.25/3/10	0	6	220	1600
実施例72	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	23.51/53.49/3/20	0	2	210	1800
実施例73	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/MnO <sub>2</sub>	26.87/60.13/3/10	0	8	360	1800
実施例74	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Co(OH) <sub>2</sub>	20.24/56.76/3/20	0	7	110	1800
実施例75	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Co(OH) <sub>2</sub>	23.24/53.76/3/20	0	2	190	1700
実施例76	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub>	24.24/52.76/3/20	0	11	180	1900
実施例77	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub>	25.12/61.88/3/10	0	4	190	1600
実施例78	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/CaCO <sub>3</sub>	22.24/54.76/3/20	0	20	190	1700
実施例79	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/HPC/Co(OH) <sub>2</sub>	23.13/55.87/1/20	0	5	130	1600
実施例80	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/HPC/Al(OH) <sub>3</sub>	23.13/55.87/1/20	0	22	60	1700
実施例81	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/CoCO <sub>3</sub>	22.24/54.76/3/20	0	1	200	2000
実施例82	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/塩基性炭酸亜鉛	22.24/54.76/3/20	0	3	200	1800
実施例83	BHTNH <sub>2</sub> /BCN/CMCNa/塩基性炭酸銅	24.80/52.20/3/20	0	12	220	2000

表 9

	組 成	組成比 (wt%)	燃焼温度 (K)	発生ガス効率 (mol/100g)
実施例84	NQ/BCN/クアカム	44.2/52.8/3	2168	2.76
実施例85	NQ/BCN/クアカム	45.2/51.8/3	2156	2.80
実施例86	NQ/BCN/クアカム	46.2/50.8/3	2145	2.84
実施例87	NQ/BCN/クアカム	41.9/54.1/4	2131	2.72
実施例88	NQ/BCN/クアカム	42.8/53.2/4	2121	2.76
実施例89	NQ/BCN/クアカム	43.8/52.2/4	2110	2.80
実施例90	NQ/BCN/クアカム	39.5/55.5/5	2096	2.69
実施例91	NQ/BCN/クアカム	40.5/54.5/5	2084	2.73
実施例92	NQ/BCN/クアカム	41.5/53.5/5	2073	2.77
実施例93	NQ/BCN/クアカム	37.1/56.9/6	2059	2.65
実施例94	NQ/BCN/クアカム	38.1/55.9/6	2048	2.69
実施例95	NQ/BCN/クアカム	39.1/54.9/6	2036	2.73
実施例96	NQ/BCN/クアカム/ $\text{KNO}_3$	44.3/52.2/3/0.5	2167	2.76
実施例97	NQ/BCN/クアカム/ $\text{KNO}_3$	44.4/51.6/3/1	2165	2.76
実施例98	NQ/BCN/クアカム/ $\text{KNO}_3$	44.5/51.0/3/1.5	2164	2.76
実施例99	NQ/BCN/クアカム/ $\text{KNO}_3$	44.6/50.4/3/2	2163	2.76
実施例100	NQ/BCN/クアカム/ $\text{KNO}_3$	44.7/49.3/3/3	2162	2.75
実施例101	NQ/BCN/クアカム/ $\text{KNO}_3$	44.9/48.1/3/4	2160	2.75
実施例102	NQ/BCN/クアカム/ $\text{KNO}_3$	45.0/47.0/3/5	2159	2.75

表 10

	組 成 と 組 成 比 (wt%)	燃焼速度 (mm/sec)	圧力指数	燃焼温度 (K)	発生ガス 効率	発熱量 (cal/g)	CO発生量 (mol/100g)	NO発生量 (mol/100g)
実施例104	NQ/BCN/グアガム/SiO <sub>2</sub> =43.7/52.3/3/1	12.30	0.35	2156	2.73	698	0.0495	2.05E-4
実施例105	NQ/BCN/グアガム/SiO <sub>2</sub> =43.2/51.8/3/2	12.88	0.31	2145	2.70	693	0.0492	1.81E-4
実施例106	NQ/BCN/グアガム/SiO <sub>2</sub> =42.7/51.3/3/3	13.11	0.32	2136	2.66	687	0.0417	1.92E-4
実施例107	NQ/BCN/グアガム/SiO <sub>2</sub> =42.2/50.8/3/4	13.83	0.29	2122	2.65	681	0.0486	1.40E-4
実施例108	NQ/BCN/グアガム/SiO <sub>2</sub> =41.7/50.3/3/5	13.61	0.31	2110	2.62	676	0.0483	1.23E-4
実施例109	NQ/BCN/グアガム/SiO <sub>2</sub> =40.7/49.3/3/7	13.68	0.22	2087	2.56	664	0.0477	7.23E-5
実施例110	NQ/BCN/グアガム/SiO <sub>2</sub> =39.8/48.2/3/9	14.45	0.23	2062	2.51	653	0.0495	6.78E-4
実施例111	NQ/BCN/グアガム/SiO <sub>2</sub> =38.8/47.2/3/11	13.71	0.22	2038	2.45	641	0.0489	5.12E-5

## 請求の範囲

1. 下記 (a) ~ (d) の要件の 1 以上を具備する塩基性金属硝酸塩。
  - (a) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;
  - (b) X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること ;
  - (c) T G - D T A 分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上であること ;
  - (d) 不純物の含有量が N a 原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下であること。
2. 塩基性硝酸銅である請求項 1 記載の塩基性金属硝酸塩。
3. 請求項 1 又は 2 記載の塩基性金属硝酸塩を含むガス発生剤組成物。
4. 硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩を反応させる塩基性金属硝酸塩の製造方法。
5. 硝酸金属塩が、コバルト、銅、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、ビスマス及びセリウムから選ばれる 1 種以上の金属塩である請求項 4 記載の製造方法。
6. 硝酸金属塩が硝酸銅である請求項 4 又は 5 記載の製造方法。
7. 硝酸銅が、下記一般式(I)で示されるものである請求項 6 記載の製造方法。
$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad (\text{I})$$
(式中、 $n$  は  $0 \sim 6$  である。)
8. 炭酸水素アルカリ金属塩のアルカリ金属が、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウムから選ばれる 1 種以上である請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 記載の製造方法。
9. 炭酸水素アルカリ金属塩が、炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムである請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 記載の製造方法。
10. 燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が下記要件 (a - 1) ~ (a - 3) から選ばれる 1 以上を具備しているものであるガ



ス発生剤組成物。

(a-1) 粒子の粒径が $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ ;

(a-2) 粒子の比表面積が $0.4 \sim 6.0 \text{m}^2/\text{g}$ ;

(a-3) 粒子の嵩密度が $0.4 \text{g/ml}$ 以上;

11. 燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が要件(a-1)～(a-3)に加えて更に下記要件(b)～(d)から選ばれる1以上を具備しているものである請求項10記載のガス発生剤組成物。

(b) X線回折法におけるピークの半値幅が $0.35 \text{deg}$ 以下となる結晶化度を有すること;

(c) TG-DTA分析による重量減少開始温度が $220^\circ\text{C}$ 以上であること;

(d) 不純物の含有量がNa原子換算で $1000 \text{ppm}$ 以下であること。

12. 燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が1次粒子が凝集してなる2次粒子であり、前記2次粒子が下記要件(a-1)～(a-3)から選ばれる1以上を具備しているものであるガス発生剤組成物。

(a-1) 粒子の粒径が $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ ;

(a-2) 粒子の比表面積が $0.4 \sim 6.0 \text{m}^2/\text{g}$ ;

(a-3) 粒子の嵩密度が $0.4 \text{g/ml}$ 以上;

13. 燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が要件(a-1)～(a-3)に加えて更に下記要件(b)～(d)から選ばれる1以上を具備しているものである請求項12記載のガス発生剤組成物。

(b) X線回折法におけるピークの半値幅が $0.35 \text{deg}$ 以下となる結晶化度を有すること;

(c) TG-DTA分析による重量減少開始温度が $220^\circ\text{C}$ 以上であること;

(d) 不純物の含有量がNa原子換算で $1000 \text{ppm}$ 以下であること。

14. 2次粒子からなる塩基性金属硝酸塩が針状乃至板状及び／又は球状乃至それに類似した形状の1次粒子が多数凝集して形成されたものである請求項12又は13記載のガス発生剤組成物。

15. 燃料が含窒素化合物である請求項10～14のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

16. 燃料が、グアニジン誘導体、アゾール誘導体、トリアジン誘導体、遷移金属錯体から選ばれるものである請求項10～15のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

17. 燃料がニトログアニジンである請求項10～16のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

18. 塩基性金属硝酸塩が塩基性硝酸銅である請求項10～17のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

19. 更に添加剤を含有する請求項10～18のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

20. 添加剤がグアガムである請求項19記載のガス発生剤組成物。

21. 110℃の温度雰囲気中で400時間保持した場合の重量減少率が2.0重量%以下である請求項10～20のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

22. 燃料及び請求項1に記載した塩基性金属硝酸塩または請求項4に記載した方法で得た塩基性金属硝酸塩とを含むガス発生剤組成物。

23. (a) テトラゾール誘導体、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体並びに (b) 塩基性金属硝酸塩を含有するガス発生剤組成物。

24. (a) テトラゾール誘導体、グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログア

ニジン、ジシアンジアミド、ニトロアミノグアニジン及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上のグアニジン誘導体、(b)塩基性金属硝酸塩並びに(c)バインダ及び/又はスラグ形成剤を含有するガス発生剤組成物。

25. (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩及び(d) 燃焼改良剤を含有するガス発生剤組成物。

26. (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩、(c) バインダ及び/又はスラグ形成剤並びに(d) 燃焼改良剤を含有するガス発生剤組成物。

27. (d) 燃焼改良剤が、ガス発生剤組成物全体としての燃焼速度、燃焼の持続性及び着火性を含む燃焼性を向上させるように作用する成分である請求項25又は26記載のガス発生剤組成物。

28. (d) 燃焼改良剤が、窒化ケイ素、シリカ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の亜硝酸塩、硝酸塩、塩素酸塩又は過塩素酸塩( $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KClO}_4$ )、酸化水酸化鉄(III) [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ]、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト及び酸化マンガンから選ばれる1種以上である請求項25、26又は27記載のガス発生剤組成物。

29. (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物及び(b) 塩基性金属硝酸塩を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1以上の要件を有しているガス発生剤組成物。

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800Lタンクでの測定値としてで、COが400ppm以下、NOが40ppm以下、NO<sub>2</sub>が8ppm以下及びNH<sub>3</sub>が100ppm以下であること

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること

30. (a) テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体又はそれらの混合物、(b) 塩基性金属硝酸塩並びに(c) バインダ及び／又はスラグ形成剤を含有しており、下記要件①～③から選ばれる1以上の要件を有しているガス発生剤組成物。

①ガス発生剤組成物を密閉した状態で90℃で1000時間又は110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下であること

②ガス発生剤の燃焼により発生するガスに含まれる微量ガスの濃度が、2800 Lタンクでの測定値としてで、COが400 ppm以下、NOが40 ppm以下、NO<sub>2</sub>が8 ppm以下及びNH<sub>3</sub>が100 ppm以下であること

③ガス発生剤燃焼時におけるガス発生器内の最大内圧が7840～22500 kPaであること

31. 更に、請求項5又は6記載の(d) 燃焼改良剤を含有する請求項29又は30記載のガス発生剤組成物。

32. (a) 成分のテトラゾール誘導体が、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビ-1H-テトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、5-アミノテトラゾールの銅塩、ビテトラゾール、ビテトラゾールカリウム塩、ビテトラゾールナトリウム塩、ビテトラゾールマグネシウム塩、ビテトラゾールカルシウム塩、ビテトラゾールジアンモニウム塩、ビテトラゾール銅塩及びビテトラゾールメラミン塩から選ばれる1種以上である請求項23～31のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

33. (a) 成分のグアニジン誘導体が、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン、ジシアンジアミド及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上である

請求項 2 5 ～ 3 1 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

3 4. (b) 成分の塩基性金属硝酸塩が、塩基性硝酸銅、塩基性硝酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガン、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる 1 種以上である請求項 2 3 ～ 3 3 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

3 5. (b) 成分が塩基性金属硝酸塩とその他の 1 種以上の酸化剤との混合物である請求項 2 3 ～ 3 4 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

3 6. (b) 成分が塩基性金属硝酸塩とその他の 1 種以上の酸化剤との混合物であり、その他の 1 種以上の酸化剤がアルカリ金属硝酸塩を含んでいる請求項 2 3 ～ 3 5 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

3 7. (b) 成分が混合物であるとき、その他の 1 種以上の酸化剤として含まれるアルカリ金属硝酸塩が硝酸カリウムである請求項 2 3 ～ 3 6 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

3 8. (b) 成分が混合物であるとき、混合物中の塩基性金属硝酸塩の含有量が 5 5 ～ 9 9 . 9 重量%である請求項 2 3 ～ 3 7 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

3 9. (c) 成分のバインダが非架橋性のものである請求項 2 4、2 6、2 7、2 8、3 0 ～ 3 8 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

4 0. (c) 成分のバインダ及び／又はスラグ形成剤が、非架橋性のものであり、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、

微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプンを含む多糖類、シリコーン、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリカ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる１種以上である請求項２４、２６、２７、２８、３０～３８のいずれか１記載のガス発生剤組成物。

４１．（ｃ）成分の金属酸化物が、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル及び酸化ビスマスから選ばれる１種以上であり、金属水酸化物が、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる１種以上であり、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩が、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛及び塩基性炭酸銅から選ばれる１種以上であり、モリブデン酸塩が、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる１種以上である請求項４０記載のガス発生剤組成物。

４２．（ａ）ピテトラゾールジアンモニウム塩及び（ｂ）塩基性硝酸銅を含有する請求項２３記載のガス発生剤組成物。

４３．（ａ）ピテトラゾールジアンモニウム塩１５～４５重量％及び（ｂ）塩基性硝酸銅５５～８５重量％を含有する請求項４２記載のガス発生剤組成物。

４４．（ａ）ピテトラゾールジアンモニウム塩、（ｂ）塩基性硝酸銅及び（ｃ）カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項２４記載のガス発生剤組成物。

４５．（ａ）ピテトラゾールジアンモニウム塩１５～４０重量％、（ｂ）塩基性

硝酸銅 45～80 重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%を含有する請求項 44 記載のガス発生剤組成物。

46. (a)ピテトラゾールジアンモニウム塩、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の請求項 39、40又は41記載の(c)成分を含有する請求項 24 記載のガス発生剤組成物。

47. (a)ピテトラゾールジアンモニウム塩 15～35 重量%、(b)塩基性硝酸銅 30～70 重量%、(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%及び(c-2)1～45 重量%を含有する請求項 46 記載のガス発生剤組成物。

48. (a)ニトログアニジン及び(b)塩基性硝酸銅を含有する請求項 23 記載のガス発生剤組成物。

49. (a)ニトログアニジン 30～70 重量%及び(b)塩基性硝酸銅 30～70 重量%を含有する請求項 48 記載のガス発生剤組成物。

50. (a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項 24 記載のガス発生剤組成物。

51. (a)ニトログアニジン 15～55 重量%、(b)塩基性硝酸銅 45～70 重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15 重量%を含有する請求項 50 記載のガス発生剤組成物。

52. (a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の請求項 39、40又は41記載の(c)成分を含有する請求項 24 記載のガス発生剤組成物。

53. (a)ニトログアニジン 15～50 重量%、(b)塩基性硝酸銅 30～65 重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～15

重量%と(c-2) 1~40重量%を含有する請求項52記載のガス発生剤組成物。

54. (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) グアガムを含有する請求項24記載のガス発生剤組成物。

55. (a) ニトログアニジン20~60重量%、(b) 塩基性硝酸銅35~75重量%及び(c) グアガム0.1~10重量%を含有する請求項54記載のガス発生剤組成物。

56. (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) グアガムと(c-2) 前記(c-1)以外の請求項39、40又は41記載の(c)成分を含有する請求項24記載のガス発生剤組成物。

57. (a) ニトログアニジン20~60重量%、(b) 塩基性硝酸銅30~70重量%及び(c-1) グアガム0.1~10重量%と(c-2) 0.1~10重量%を含有する請求項56記載のガス発生剤組成物。

58. (a) ニトログアニジン、(b) 塩基性硝酸銅、(c) グアガムと(d) 燃焼改良剤を含有する請求項27記載のガス発生剤組成物。

59. (a) ニトログアニジン20~60重量%、(b) 塩基性硝酸銅35~75重量%、(c) グアガム0.1~10重量%、(d) 燃焼改良剤0.1~15重量%を含有する請求項58記載のガス発生剤組成物。

60. (d) 燃焼改良剤がシリカである請求項58又は59記載のガス発生剤組成物。

61. (a) ジシアンジアミド及び(b) 塩基性硝酸銅を含有する請求項23記載のガス発生剤組成物。

62. (a) ジシアンジアミド15~30重量%及び(b) 塩基性硝酸銅70~85重量%を含有する請求項61記載のガス発生剤組成物。



63. (a) ジシアンジアミド、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有する請求項24記載のガス発生剤組成物。

64. (a) ジシアンジアミド15～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～20重量%を含有する請求項63記載のガス発生剤組成物。

65. (a) ジシアンジアミド、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1)以外の請求項39、40又は41記載の(c)成分を含有する請求項24記載のガス発生剤組成物。

66. (a) ジシアンジアミド15～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅55～75重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0～10重量%と(c-2) 1～20重量%を含有する請求項65記載のガス発生剤組成物。

67. (a) 硝酸グアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するガス発生剤組成物。

68. (a) 硝酸グアニジン15～60重量%、(b) 塩基性硝酸銅40～70重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%を含有する請求項67記載のガス発生剤組成物。

69. (a) 硝酸グアニジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2) 前記(c-1)以外の請求項39、40又は41記載の(c)成分を含有するガス発生剤組成物。

70. (a) 硝酸グアニジン15～55重量%、(b) 塩基性硝酸銅25～60重量%及び(c-1) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%と(c-2) 1～40重量%を含有する請求項69記載のガス発生剤組成物。

71. (b) 成分として塩基性硝酸銅及び硝酸カリウムの混合物を含有する請求項35～70のいずれか1記載のガス発生剤組成物。

72. 請求項3, 10～71のいずれか1に記載のガス発生剤組成物を用いたエアバック用インフレーター。

73. 請求項3, 10～71のいずれか1に記載のガス発生剤組成物から得られる単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体。

74. 請求項73に記載の成型体を用いるエアバック用インフレーター。

図面

図 1



図 2



図 3

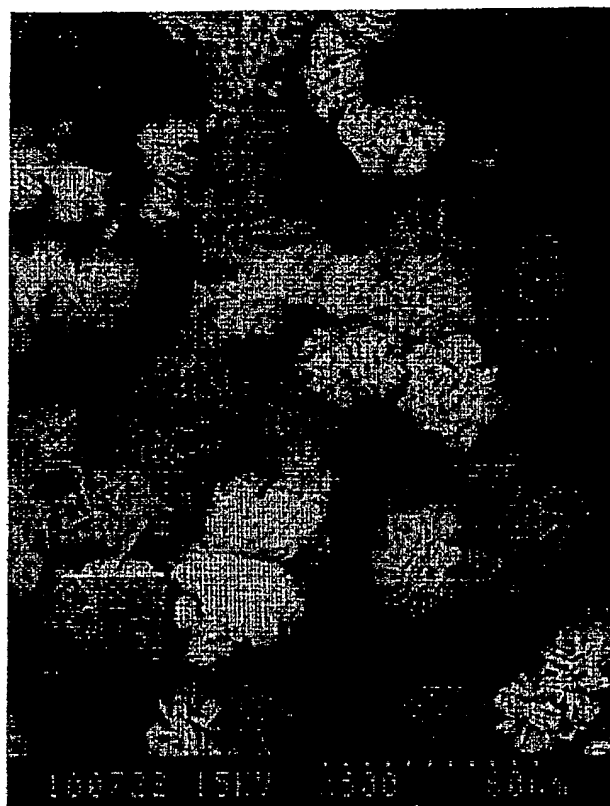
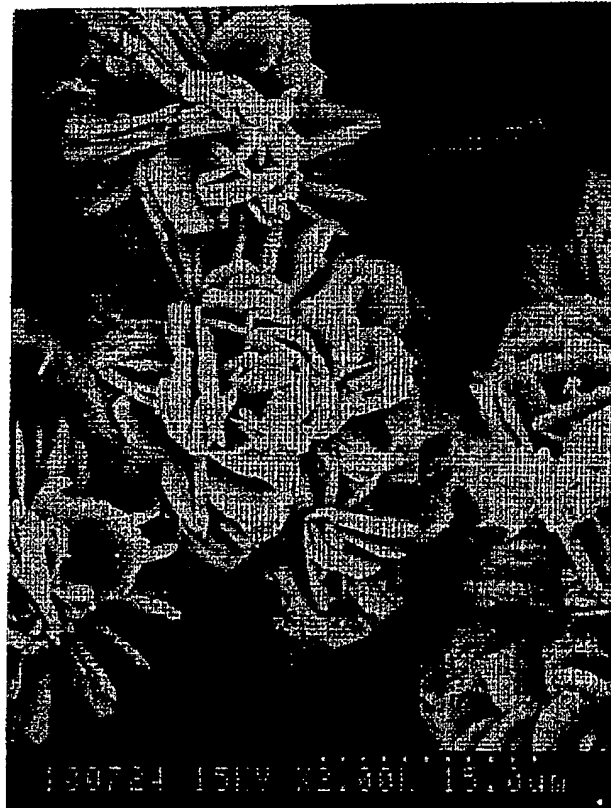
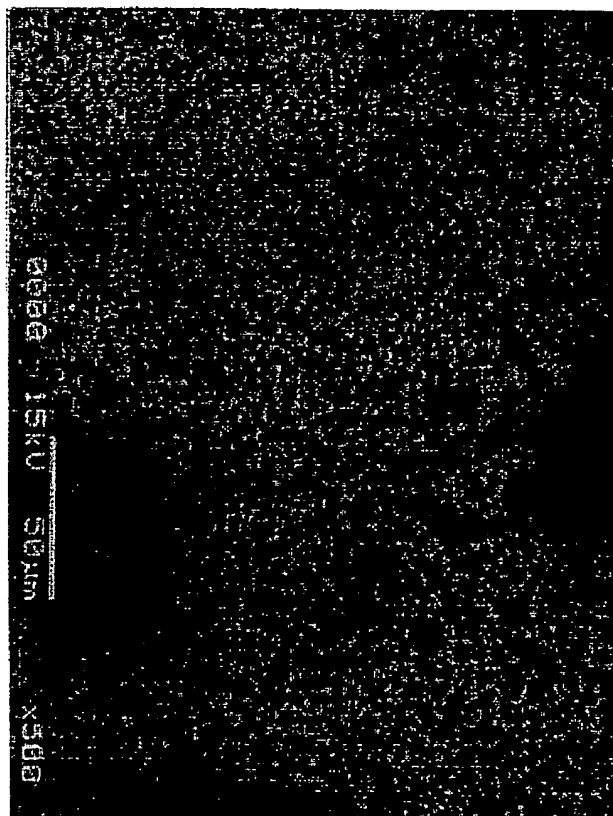


図 4



5



☒ 6

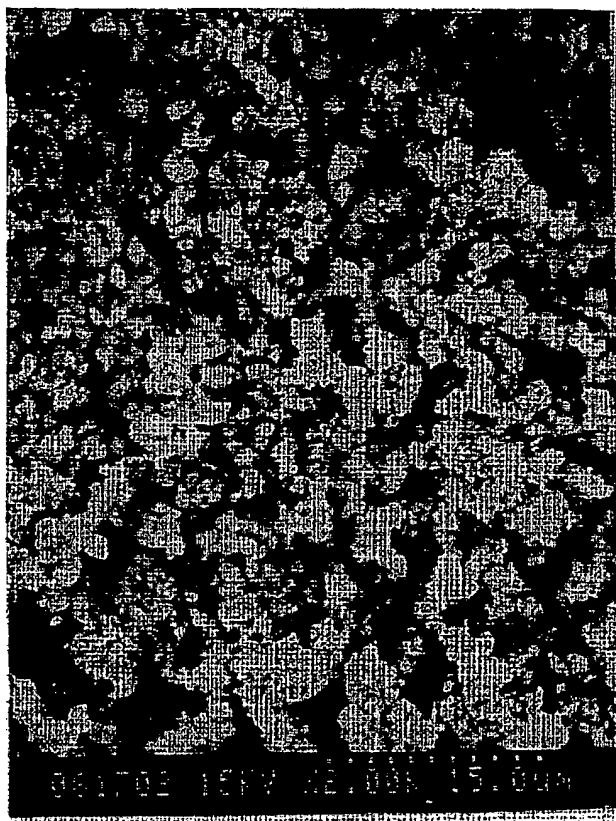
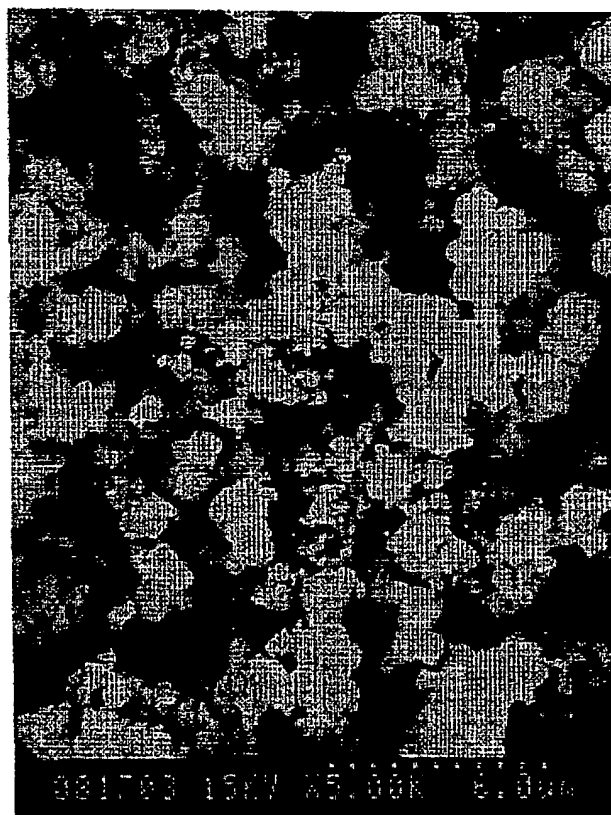




図 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06664

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C01G1/08, C06D5/00, B60R21/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C01G1/08, C06D5/00, B60R21/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 02-145422, A (DOWA MINING CO., LTD.), 04 June, 1990 (04.06.90), Claims; example (Family: none)	1-9
PX	JP, 11-343192, A (TRW Airbag Systems GmbH), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims; Par. No. [0012]; example & DE, 29806504, U1 & EP, 949225, A1 & US, 6132537, A	10-19, 20-31, 33-41, 48-52, 71-74
X	JP, 11-502864, A (Dynamit Nobel GmbH Explosivstoff und Systemtechnik), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims; page 5, line 2 to page 6, line 8; example & DE, 19540278, A1 & WO, 9716397, A1 & EP, 800496, A1	10-74
X	US, 5725669, A (Thiokol Corporation), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims; Column 9, lines 1 to 19; Column 7, lines 49 to 67; example	10-74
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 22 December, 2000 (22.12.00)		Date of mailing of the international search report 16 January, 2001 (16.01.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06664

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& JP, 11-510779, A (Thiokol Corporation), 21 September, 1999 (21.09.99), Claims; page 23, lines 8 to 21; page 25, lines 20 to 29; example & EP, 840719, A1	
X	US, 5608183, A (Morton International, Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; Column 2, lines 13 to 32; example & JP, 09-328389, A (Morton International Inc., Fujimi Inc.), 22 December, 1997 (22.12.97), Claims; Par. Nos. [0009] to [0013]; example & EP, 795528, A1	10-74
A	JP, 10-087390, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; example (Family: none)	1-74

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>1</sup> C01G1/08, C06D5/00, B60R21/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>1</sup> C01G1/08, C06D5/00, B60R21/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 02-145422, A (同和鉱業株式会社) 04. 6月. 1990 (04. 06. 90) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
PX	JP, 11-343192, A (ティーアールダブリュー・エアバック・システムズ・ゲーエムベーハー・ウント・コンパニー・カーゲー) 14. 12月. 1999 (14. 12. 99) 特許請求の範囲, 【0012】, 実施例&DE, 29806504, U1&EP, 949225, A1&US, 6132537, A	10-19, 20-31, 33-41, 48-52, 71-74

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 12. 00

国際調査報告の発送日

16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

印

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-502864, A(テ・イミート ノーベル ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング エ クスプロジーフシュトッフェーウントシステムテニク) 09. 3月. 1999(09. 03. 99)特許請求 の範囲, 第5頁第2行-第6頁第8行, 実施例&DE, 19540278, A1&WO, 97163 97, A1&EP, 800496, A1	10-74
X	US, 5725699, A(Thiokol Corporation,) 10. 3月. 1998(10. 03. 98), 特許 請求の範囲, 第9欄第1-19行, 第7欄第49-67行, 実施例 & JP, 11-510779, A(サイコル・コーポレーション) 21. 9月. 1999(21. 09. 99)特許請 求の範囲, 第23頁第8-21行, 第25頁第20-29行, 実施例 & EP, 840716, A1	10-74
X	US, 5608183, A(Morton International, Ltd.,) 04. 3月. 1997(04. 03. 9 7)特許請求の範囲, 第2欄第13-32行, 実施例 & JP, 09-328389, A(モートン インターナショナル、インコーポレイテッド) 22. 12月. 1997(22. 12. 97)特許請求の範囲, 【0009】 - 【0013】, 実施例 & EP, 795528, A1	10-74
A	JP, 10-087390, A(ダイセル化学株式会社) 07. 4月. 1998(07. 04. 98)特 許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-74